

# Introduction à la théorie du champ de ligands

## Étude spectrochimique de quelques complexes octaédriques du chrome (III)

par D. Vivien, J. Lelièvre, A.P. Châtrousse, N. Baffier

avec la collaboration technique de D. Deville

(Laboratoire de chimie physique enseignement, ENSCP, 11 rue Pierre-et-Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05)

### Introduction

L'enseignement de la chimie de coordination a subi ces dernières années une profonde évolution du fait de l'apport des techniques spectroscopiques et des concepts de symétrie (1), et de l'utilisation de la théorie des orbitales moléculaires (2). L'étude spectrochimique de complexes de Cr(III) mise en œuvre aux travaux pratiques de chimie physique 2<sup>e</sup> année de l'ENSCP, illustre cette approche moderne, et en facilite la compréhension. La manipulation proposée n'utilise que des produits commerciaux, ou facilement préparés au laboratoire.

L'enregistrement des spectres électroniques des différents complexes en solution est effectué pour notre part sur des spectromètres Pye Unicam «SP 1700» ou Beckman «Model 25». Cependant, l'étude de la série spectrochimique pourrait être réalisée le cas échéant au moyen d'un simple colorimètre opérant dans le visible.

### Préparation des complexes

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  et  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  sont obtenus respectivement par dissolution dans l'eau de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  commerciaux. La solution de chlorure de chrome (III) doit être étudiée immédiatement par suite de l'hydrolyse du complexe  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ . Le trioxalato chromate (III)  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$  (ox = oxalate  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ), est obtenu par réduction du bichromate de potassium par le mélange acide oxalique, oxalate de potassium (3). Le complexe  $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$  (en = éthylène diamine) est préparé par action de l'éthylène diamine pure sur  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (4). L'hexacyanochromate (III) de potassium résulte de la substitution du ligand  $\text{H}_2\text{O}$  de  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  par  $\text{CN}^-$  sous l'action d'une solution concentrée et chaude de cyanure de potassium (5). Le tris acétylacétonato chrome (III) est obtenu par traitement de  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  par l'acétylacéto- none en présence d'urée (4). Les spectres de ce dernier composé doivent être enregistrés sur des solutions dans le benzène ou le chloroforme, et non, comme pour les complexes précédents, sur des solutions aqueuses.

### Transitions électroniques de l'ion $\text{Cr}^{3+}$

L'ion  $\text{Cr}^{3+}$  libre, de configuration électronique  $d^3$ , possède l'état fondamental  $^4F$  (6). Placé dans un champ de ligands octaédrique (2) qui lève la dégénérescence des

orbitales d en 2 groupes de symétrie  $T_{2g}$  et  $E_g$  (Figure 1) séparés par une énergie  $\Delta = 10 \text{ dq}$ , l'état  $^4F$  donne 3 niveaux quadruplets de spin :  $^4A_{2g}$ ,  $^4T_{2g}$ ,  $^4T_{1g}$  (F). Le premier état excité de l'ion libre, P, devient l'état  $^4T_{1g}$  (P). Le spectre «d-d» des complexes octaédriques de chrome (III) présentera donc en général 3 bandes d'absorption dans le domaine UV - visible, comme indiqué sur la figure 1, correspondant aux transitions du fondamental  $^4A_{2g}$  vers les états  $^4T_{2g}$ ,  $^4T_{1g}$  (F) et  $^4T_{1g}$  (P). La première de ces 3 bandes, située vers les grandes longueurs d'onde, correspond à la mise en jeu de l'énergie  $10 \text{ dq}$  (7) ; l'inverse de la longueur d'onde corres-

pondant à son maximum donne directement l'énergie de séparation des orbitales de symétrie  $E_g$  et  $T_{2g}$  en  $\text{cm}^{-1}$ .

La troisième bande :  $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$  (P), située dans l'ultra-violet, est souvent masquée par des transitions de transfert de charge (1) (Ligand  $\rightarrow$  Métal, ou Métal  $\rightarrow$  Ligand), ou par des transitions électroniques des ligands, beaucoup plus intenses qu'elle. Les 3 bandes d-d sont cependant observables dans le spectre de  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  présenté sur la figure 2. On notera également sur ce spectre la présence d'un épaulement à 668 nm, repris en expansion d'échelle dans la partie droite de la figure, attribuable

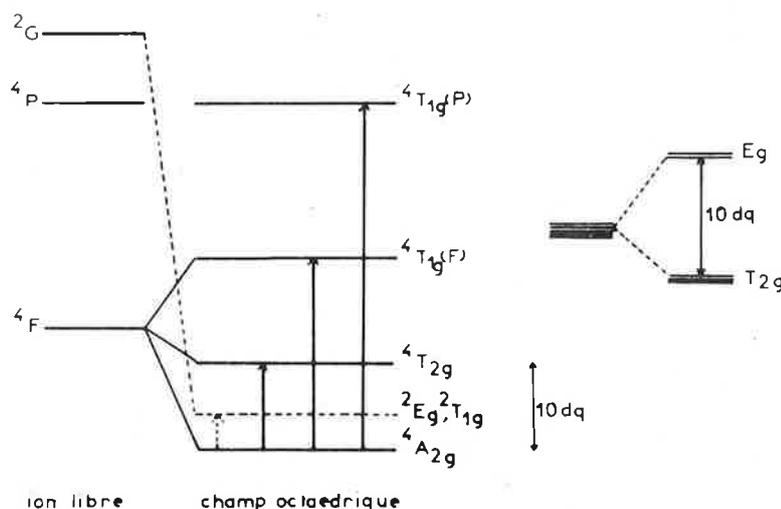


Figure 1. Levée de dégénérescence des orbitales d dans un champ de ligand octaédrique, et premiers niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  en symétrie Oh.

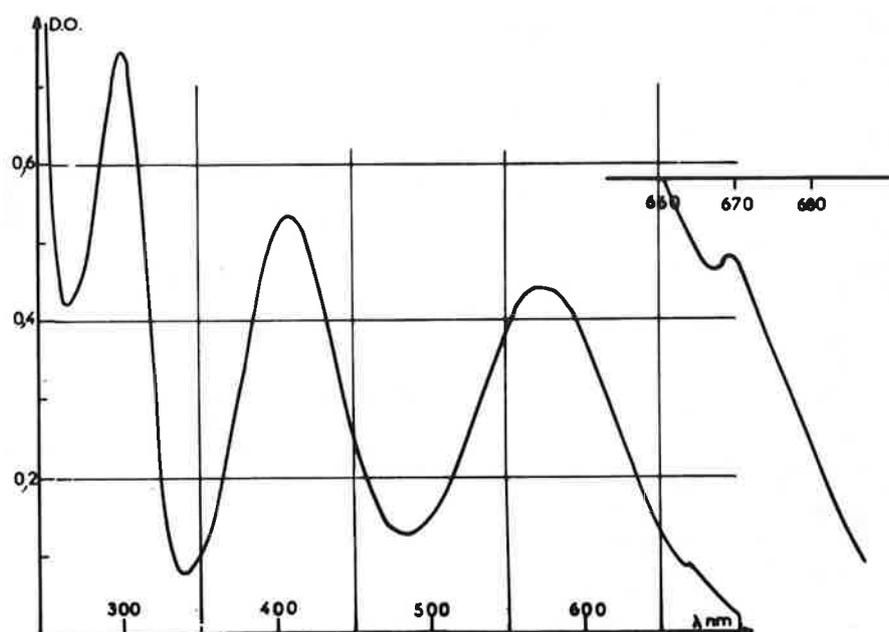


Figure 2. Spectre UV-visible de l'ion  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (concentration  $3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ) et détail de l'épaulement à 668 nm.

à la transition «interdite de spin»  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g, {}^2T_{1g}$  (6).

### Série spectrochimique

On enregistre les spectres des 5 complexes en solution aqueuse, entre 400 et 700 nm. On détermine la longueur d'onde de la transition  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ , on en déduit la valeur du paramètre de champ cristallin  $dq$ , et le classement des ligands en série spectrochimique, par ordre de valeurs de  $dq$  croissantes. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1. Ils peuvent être discutés en terme de nature de la liaison métal-ligand (1). On notera que la série obtenue comprend les 3 classes de ligands :  $\sigma$  donneur,  $\pi$  donneur ( $Cl^-$ ) ;  $\sigma$  donneur ( $H_2O$ ,  $ox$ ,  $en$ ),  $\sigma$  donneur,  $\pi$  accepteur ( $CN^-$ ). Il faut également remarquer la similitude des valeurs de  $dq$  pour les complexes  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  et  $[Cr(ox)_3]^{3-}$  dans lesquels l'environnement de l'ion  $Cr^{3+}$ , au niveau des atomes premiers voisins, est un octaèdre d'oxygène.

### Probabilités de transition

Les transitions dipolaires électriques entre états spectroscopiques de multiplicité de spin différente sont interdites. Par ailleurs, l'existence d'un centre d'inversion dans le groupe de symétrie de l'octaèdre interdit les transitions entre 2 états de même parité (tous les deux «g» ou «u») (2,6). Ces règles fondamentales démontrées dans le cours peuvent être vérifiées expérimentalement sur les spectres de notre série de complexes. Il suffit pour cela de comparer les coefficients d'absorption moléculaire  $\epsilon$  de certaines bandes bien choisies, les valeurs de  $\epsilon$  s'obtenant facilement à partir des valeurs des densités optiques correspondant aux maxima des bandes et de la concentration des solutions.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau 2. On peut classer les valeurs de  $\epsilon$  observées en 3 groupes :

- $\epsilon < 1$  Transition  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g, {}^2T_{1g}$  dans le spectre de  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  (figure 2). Transition interdite de spin et de symétrie.

- $10 < \epsilon < 100$  Transitions entre états de même multiplicité de spin, mais de même parité, telles que  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  dans tous les complexes étudiés. Si le ligand est monodentate seul le couplage vibronique intervient pour lever partiellement la règle de sélection sur la parité des états (6), les  $\epsilon$  sont de l'ordre de 10. Dans les composés à ligand bidentate ( $en$ ,  $ox$ ) intervient en plus un écart à la symétrie octaédrique imposée par les atomes 2<sup>e</sup> voisins qui supprime le centre d'inversion. Le véritable groupe de symétrie n'est plus  $O_h$ . Les coefficients d'absorption moléculaire ont des valeurs comprises entre 50 et 100.

- $\epsilon$  de l'ordre de 10 000 : transitions entre états de même multiplicité de spin, et de parité différentes. Ce type de transition se rencontre par exemple dans les transferts de charge (8) qui peuvent être observés entre 250 et 400 nm sur le spectre UV du complexe  $Cr(acac)_3$  ( $acac =$  acétylacétone) en solution chloroformique diluée (figure 3).

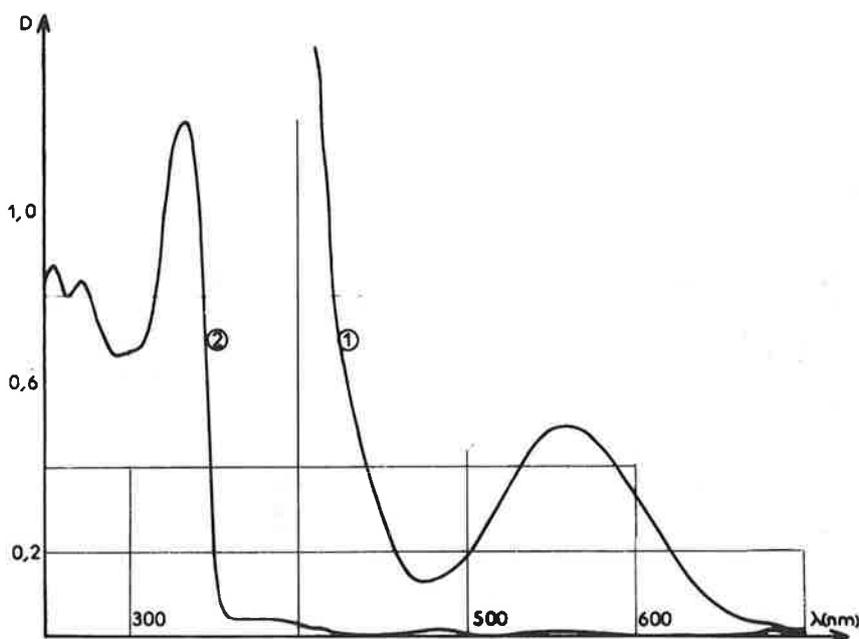
**Tableau 1. Paramètres  $dq$  d'une série de complexes octaédriques du chrome (III) et classement des ligands en série spectrochimique**

Complexes	$[CrCl_2(H_2O)_4]^+$	$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	$[Cr(ox)_3]^{3-}$	$[Cr(en)_3]^{3+}$	$[Cr(CN)_6]^{3-}$
$dq$ ( $cm^{-1}$ )	1577	1730	1742	2174	2283

$Cl^-$	$< H_2O, ox$	$< en$	$< CN^-$
$\sigma$ donneur $\pi$ donneur	$\sigma$ donneur	$\sigma$ donneur fort	$\sigma$ donneur $\pi$ accepteur

**Tableau 2. Intensités des transitions pour quelques bandes d'absorption de complexes octaédriques de Cr(III).**

Complexe	Nature de la transition	$\lambda$ nm	$\epsilon$ ( $mole^{-1}.l.cm^{-1}$ )
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g, {}^2T_{1g}$	668	0,3
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	578	13
$[Cr(CN)_6]^{3-}$	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	438	13
$[Cr(en)_3]^{3+}$	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	460	52
$[Cr(ox)_3]^{3-}$	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	574	74
$Cr(acac)_3$	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	568	50
$Cr(acac)_3$	Transferts de charge (Métal $T_{2g} \rightarrow$ Ligand $\pi$ $T_{1u}, T_{2u}$ )	335	12 250
		271	8 400
		255	8 850



**Figure 3. Spectre UV-visible d'une solution chloroformique de  $Cr(acac)_3$  ( $acac =$  acétylacétone) :**

1. concentration  $10^{-2}$  M

2. concentration  $10^{-4}$  M

On notera la grande différence d'intensité entre bande dd (1) et bande de transfert de charge (2).

### Développement possible de la manipulation

Selon le temps disponible pour réaliser les manipulations et les interpréter, les performances du spectromètre UV-visible utilisé et le niveau des étudiants, il est

possible de compléter la manipulation sur les points suivants :

- Détermination du paramètre de champ cristallin  $dq$ , et du paramètre de Racah B (6), par ajustement sur les transitions observées (7) selon la méthode des moindres carrés ; et discussion de l'effet de

la délocalisation des électrons d de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  sur les ligands (effet néphélauxétique (1)).

● Étude de l'hydrolyse du complexe  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  (4). Il suffit d'enregistrer à intervalles de temps régulier, le spectre de la solution aqueuse de  $\text{CrCl}_3$  déjà utilisée lors du classement du ligand  $\text{Cl}^-$  dans la série spectrochimique.

On voit le spectre évoluer vers celui de  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Ceci permet d'illustrer l'aspect cinétique des réactions de substitution de ligands dans les complexes (inertes - labiles).

● Étude de complexes octaédriques d'autres ions de transition (9) ou de complexes de géométrie différente (1) ; comparaison des résultats avec ceux obtenus sur les complexes octaédriques de  $\text{Cr}^{III}$ .

### Conclusion

Cette manipulation permet d'illustrer d'importants concepts de chimie de coordination vus au cours : méthodes de préparation, série spectrochimique, règles de sélection (transitions d-d et transferts de charge), complexes inertes et labiles, effet néphélauxétique.

Les auteurs tiennent à la disposition des personnes qui en feront la demande un extrait de leur fascicule de travaux pratiques donnant tous les renseignements tant théoriques que pratiques sur la manipulation proposée ; ainsi qu'un listing du programme d'ajustement des paramètres dq et B sur les 3 transitions dd des complexes octaédriques du Cr (III).

### Bibliographie

- (1) F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd Edition, Wiley-Interscience, New York 1972.
- (2) F.A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 2nd Edition, Wiley-Interscience, New York 1971.
- (3) J.C. Bailar Jr, E.M. Jones, *Inorganic Syntheses I*, 37.
- (4) T.G. Dunne, *J. Chem. Educ.*, 1967, 44, 101.
- (5) J.H. Bigelow, *Inorganic Syntheses*, II 203.
- (6) B.N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, Wiley-Interscience, New York, 1966.
- (7) A.B.P. Lever, *J. Chem. Educ.*, 1968, 45, 711.
- (8) A.B.P. Lever, *J. Chem. Educ.*, 1974, 51, 613.
- (9) C. Trapp, R. Johnson, *J. Chem. Educ.*, 1967, 44, 527.

## Le compte rendu de la 2<sup>e</sup> réunion des Recherches Coopératives en Didactique de la Chimie (ReCoDiC 2) est disponible.

La seconde réunion de travail des Recherches Coopératives en Didactique de la Chimie s'est tenue à Sèvres les 4 et 5 novembre 1977, en présence de 80 participants issus de 39 Universités (France, Belgique).

Le compte-rendu succinct des travaux constitue le n° 3 (décembre 1977) du Bulletin "Informations ReCoDiC", disponible sur demande adressée au : Secrétariat général des Recherches Coopératives en Didactique de la Chimie, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cédex.

Quelques exemplaires encore disponibles des Bulletins n° 1, mars 1977 (compte-rendu de la réunion ReCoDiC 1) et n° 2, octobre 1977 (Informations préparatoires à ReCoDiC 2) peuvent être obtenus de même.